

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

English Translation of JP 02-98932

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Laid-open Disclosure Public Patent Bulletin (A)

(11) Patent Application Laid-open Disclosure Number: Hei 02-98932

(43) Laid-open Disclosure Date: April 11, 1990

(51) Int. Cl. ⁵	Identification Code	FI
H 01 L 21/ 316	X	6824-5F
C 23 C 16/40		8722-4K

Request for Examination: Made

Number of Claims: 2 (6 pages in total)

(54) Title of the Invention:

METHOD FOR MANUFACTURING SILICON OXIDE FILM

(21) Application Number: Sho 63-252551

(22) Application Date: October 5, 1988

(72) Inventor: Yutaka HAYASHI

c/o Agency of Industrial Science and Technology Electrotechnical
Laboratory

1-1-4 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki

(72) Inventor: Mitsuyuki YAMANAKA

c/o Agency of Industrial Science and Technology Electrotechnical
Laboratory

1-1-4 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki

(72) Inventor: Takashi YOSHIMI

c/o Taiyo Yuden Co., Ltd.

6-16-20 Ueno Taito-ku, Tokyo

(71) Applicant: Secretary of Agency of Industrial Science and Technology
Electrotechnical Laboratory

1-3-1 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo

(71) Applicant: Taiyo Yuden Co., Ltd.

6-16-20 Ueno Taito-ku, Tokyo

(71) Applicant: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

English Translation of JP 02-98932

2-6-1 Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokyo

To be continued to the last page

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

METHOD FOR MANUFACTURING SILICON OXIDE FILM

2. Scope of Claim

(1) A method for manufacturing a silicon oxide film forming a glow discharge zone in a vacuum vessel and introducing organosilane and oxide gas or organosilane and non-metal oxide gas to form a silicon oxide film on a substrate, wherein component ratio of oxygen atoms to silicon atoms in said mixed gas composed of organosilane and oxide gas or organosilane and non-metal oxide gas is 100 or larger, wherein said mixed gas is introduced into said vacuum vessel.

(2) A method for manufacturing a silicon oxide film according to Claim 1, wherein said substrate temperature is heated to 330°C or higher.

3. Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of the Invention]

The present invention relates to a method for manufacturing a silicon oxide film. More specifically, this invention relates to a method for manufacturing a silicon oxide film by plasma CVD using organosilane and oxygen gas or organosilane and non-metal oxide gas.

[Related Art]

So far, silicon oxide films used for a gate insulating film and a passivation film of a thin film transistor and the like are formed by so-called CVD using silane gas and non-metal oxide gas. For example, a glow discharge zone is formed in a vacuum vessel to which mixed gas composed of monosilane gas and laughter gas (dinitrogen monoxide) is introduced, and a silicon oxide film is deposited on a substrate.

[Problem to be Solved by the present Invention]

Required Characteristics of this kind of silicon oxide film used for the aforementioned gate insulating film, passivation film and the like of the thin film transistor are (1) low withstand voltage, (2) weak hysteresis characteristics of polarization or the like, (3) small accumulation of charge, (4) low refractive index, and so on.

English Translation of JP 02-98932

However, a silicon oxide film deposited by conventional plasma CVD using organosilane and non-metal oxide gas has not been able to satisfy the required characteristics of the silicon oxide film to be used as the gate insulating film and the like of the thin film transistor. That is mainly because hydrocarbon group and hydroxyl group which are generated in reaction-growth of a silicon oxide film remain in the silicon oxide film.

That is, refractive index increases of the silicon oxide film when the hydrocarbon group remains in the silicon oxide film. In addition, in the case that hydroxyl remains in the silicon oxide film, there arises a problem such as decrease in withstand voltage, increase in hysteresis characteristics of polarization or the like, and increase in charge accumulation.

In consideration of the problem so far, an object of the present invention is to provide a method for manufacturing the silicon oxide film which can solve the problem.

[Means for Solving the Problem]

That is, a main point of a first means adapted for achieving the object of the present invention is a method for manufacturing a silicon oxide film forming a glow discharge zone in a vacuum vessel and introducing organosilane and oxide gas or organosilane and non-metal oxide gas to form a silicon oxide film on a substrate, wherein component ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas composed of organosilane and oxide gas or organosilane and non-metal oxide gas is 100 or larger, wherein the mixed gas is introduced into the vacuum vessel.

In addition, a main point of a second means is heating the substrate to at least 330°C in the method for manufacturing a silicon oxide film.

[Operation of the Invention]

FIG. 1 is a graph showing an example of the relationship between a composition ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas which is introduced into a vacuum vessel and ratio of hydrocarbon group remaining in a deposited silicon oxide film to Si-O group ($\alpha_{\text{Si-CH}_3} / \alpha_{\text{Si-O}}$). In addition, the graph shows an example of the relationship between the component ratio above and refractive index. The present invention put emphasis on a fact shown by the graph.

English Translation of JP 02-98932

That is, in the case of forming a silicon oxide film by CVD using organosilane and oxygen gas or organosilane and non-metal oxide gas, as shown with a solid line of FIG. 1, the composition ratio of hydrocarbon to Si-O group which remain in the deposited silicon oxide film is varied in making a change in the component ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas which is introduced into a vacuum vessel. As is clear from this graph, in the case where the component ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas is less than 100, hydrocarbon group remains in the deposited silicon oxide film. In addition, the ratio of hydrocarbon group to Si-O group decreases rapidly as the above ratio of the oxygen atoms increases. Moreover, when the composition ratio of oxygen atoms to silicon atoms reaches 100 and increases furthermore, the hydrocarbon group remaining in the silicon oxide film disappears from the film.

In addition, a region where the hydrocarbon group remains in the silicon oxide film, that is, a region where the component ratio of oxide atoms to silicon atoms is less than 100 to 1, the refractive index of the deposited silicon oxide decreases as the composition ratio of oxygen to silicon increases as indicated with a dotted line. When the component ratio of oxygen atoms to silicon atoms reaches 100, the refractive index becomes approximately 1.46 and stays flat even though the component ratio of oxygen increases 100 or more. Accordingly, like the first means of the present invention, by keeping the component ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas to be at least 100 to 1, the hydrocarbon group in the deposited silicon oxide film is decreased, and the refractive index is maintained at lowest value.

Next, FIG. 2 is a graph showing a relationship between a ratio of hydroxyl group remaining in a silicon oxide film of a deposited silicon oxide film to Si-O group and a substrate temperature ($\alpha_{O-H} / \alpha_{Si-O}$) with a solid line, a relationship between the substrate temperature and an interface state amount of the silicon oxide film (N_{It}) with a dotted line, a relationship between the substrate temperature and hysteresis of the silicon oxide film with a chain line, a relationship between the substrate temperature and withstand voltage of the silicon oxide film with a chain double-dashed line respectively in the case where a silicon oxide film is formed by CVD using organosilane and oxygen gas or organosilane and non-metal oxide gas. Besides, the substrate temperature is shown by a unit /K.

English Translation of JP 02-98932

As shown in FIG. 2, in a region where the substrate temperature is less than 330°C ($1/T = 1.66 \times 10^{-3}$), hydroxyl group remaining in the deposited silicon oxide film gradually decreases as the substrate temperature increases, and the hydroxyl group is disappears when the substrate temperature is at least 330°C. In addition, in the case where the substrate temperature is less than 330°C, an interface state amount (N_{it}) and a hysteresis amount of the silicon oxide film decreases rapidly as the substrate temperature increases, and these values stay low when the substrate temperature is 330°C or higher. In addition, when the substrate temperature is not higher than 330°C, the withstand voltage of the silicon oxide film rapidly increases, and the withstand voltage reaches 3×10^6 V/cm to be saturated. The present invention put emphasis on this fact, and proposes that a substrate temperature be at least 330°C when a silicon oxide film is deposited.

[Detailed Description of the Preferred Embodiments]

Next, the embodiments of the present invention are described in detail with reference to FIG. 3.

(Embodiment 1)

A silicon substrate 1 is cleansed by organic cleaning, a silicon oxide film on its surface is removed by 1 % hydrogen fluoride. After the silicon oxide film is rinsed with pure water, the water is removed by nitrogen blow. The silicon substrate 1 is then secured to a substrate holder 2 in a plasma CVD apparatus shown in FIG. 3. Besides decreasing pressure of a vacuum vessel 1 by an exhauster 4, the substrate 1 is heated to 350°C by a substrate heater 6. Laughter gas is supplied from a laughter gas introducing system 5b at a flow rate of 450 sccm, and monomethylsilane gas is supplied from a monomethylsilane gas introducing system 5a at a flow rate of 1.5 sccm, respectively. After these gases are mixed in a gas-blending machine 5c, the mixed gas is introduced into the vacuum vessel 1. Accordingly, ratio of oxygen atoms to silicon atoms of the mixed gas in the vacuum vessel 1 is 300, which is regulated by the steps above. Pressure of the vacuum vessel 1 is 1 Torr at this time.

By an RF power source 3, 13.56 MHz RF electric power is applied to parallel plate electrodes of 200 mmφ diameter, 25mm interval so as that difference between a traveling wave and a reflected wave becomes 15 W, and glow discharge is produced. A silicon

English Translation of JP 02-98932

oxide film is then deposited by plasma CVD on the silicon substrate 1. When the silicon oxide film becomes 1000 angstrom thick, the power supply from the RF power source 3 is stopped; the substrate 1 is taken out after cooling down the temperature of the substrate 1 to a room temperature with keeping the vacuum vessel 1 vacuum.

Infrared absorption of the silicon oxide film thus obtained is measured, and a remaining hydrocarbon amount group in the film is then measured 0 as ratio to Si-O group. In addition, refractive index is measured 1.46 by ellipso film thickness meter.

For comparison, a flow rate of laughter gas is changed in a range of 0 to 600 sccm with maintaining a constant flow rate of monomethylsilane gas to 1.5 sccm, and composition ratio of oxygen atoms to silicon atoms is changed in a range from 0 to 400, each silicon oxide film is formed on the silicon substrate 1. An amount of remaining hydrocarbon group in thus obtained silicon thin film and refractive index of the film are measured.

FIG. 1 shows this result with relationship with the ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas. That is, in FIG. 1, a vertical axis represents the ratio of hydrocarbon group amount contained in the silicon oxide film to Si-O group amount and the refractive index, and a horizontal axis represents the composition ratio of oxygen atoms to silicon atoms in the mixed gas composed by monomethylsilane and laughter gas. As described before, by setting the component ratio of oxygen atoms to silicon atoms 100 or larger, it becomes possible to make hydrocarbon group remaining in the silicon oxide film almost 0. Also, refractive index of the silicon oxide film can be maintained at lowest value of 1.46.

(Embodiment 2)

Infrared absorption of the silicon oxide film obtained in the same manner as Embodiment 1 above, amount of hydroxyl group in the film is obtained as a ratio with an amount of Si-O group. In addition, by vacuum deposition, a dot electrode including Ni film of 500 angstrom film thickness is formed to compose a MOS structure, and a withstand voltage between a substrate and the dot electrode is measured. Moreover, by using the MOS structure, an interface state amount and magnitude of hysteresis of CV characteristics are measured, the withstand voltage is 1.0×10^6 V/ cm, the interface state

English Translation of JP 02-98932

amount (Nrb) is 3.5×10^{11} , and the hysteresis amount is 0.

For comparison, the substrate temperature is changed in a range from 200°C to 400°C, and each silicon oxide film is formed on the silicon substrate 1 in the same manner. In the same manner as above, ratio of hydroxyl group amount in the film to Si-O group amount, the withstand voltage of the film, the interface state amount and hysteresis of CV characteristics are measured respectively.

This result is shown in FIG. 2. In FIG.2, a vertical axis represents the withstand voltage, the interface state amount and the hysteresis of the CV characteristics, and a horizontal axis represents the substrate temperature by using $1/T$ (/ K). As described above, by setting a substrate temperature at least 330°C ($1/T = 1.66 \times 10^{-3}$), it becomes possible to make hydroxyl group amount remaining in the silicon oxide film almost 0. Also, an increase in the withstand voltage and a decrease in the interface state amount and the CV characteristics becomes possible.

Note that the materials, the conditions and so on in each of the embodiments are an example. Accordingly, it is possible to carry out the present invention even if the materials, conditions and so on are changed. Major examples of the change are described below.

(a) In the embodiments above, monomethylsilane is used as organosilane; however, the same result is obtained when dimethylsilane, trimethylsilane and tetramethylsilane or the organosilane containing other alkyl instead of methyl is used instead of the organosilane. However, in the case that the organosilane is not gas, gasifying the organosilane or nebulizing to mix with non-metal oxide gas is required.

(b) In the embodiments above, laughter gas is used as non-metal oxide gas; however, the same result is obtained when O_x gas such as oxygen, HO_x gas such as vapor, CO_x such as carbon and the like is used.

(c) In the embodiments above, a plasma CVD device having a parallel plate shape is used; however, the same result is obtained when another type of a device which can resolve the non-metal oxide gas and organosilane by glow discharge is used.

English Translation of JP 02-98932

(d) Appropriate change in d position conditions such as deposition pressure, an RF power amount, an RF frequency, entire current rate of non-metal oxide gas and organosilane and area and intervals of electrodes does not ruin the operation and the effect of the present invention under a condition that the non-metal oxide gas and the organosilane are resolved by glow discharge.

[Effect of the Invention]

As described above, according to the present invention, a silicon oxide film having high withstand voltage, hysteresis characteristics of polarization or the like, small charge accumulation is obtained. Accordingly, a silicon oxide film having required characteristics to be used for an insulating film, a passivation film and the like of a thin film transistor can be manufactured by plasma CVD using organosilane and oxygen gas or organosilane and non-metal oxide gas.

4. Brief Description of the Drawings

FIG. 1 is a graph showing an amount of hydrocarbon group contained in a film and refractive index in relation to composition ratio of oxygen atoms to silicon atoms in mixed gas composing organosilane and non-metal oxide gas.

FIG. 2 is a graph showing withstand voltage, an interface state amount and magnitude of hysteresis of CV characteristics in relation to a substrate temperature.

FIG. 3 is a view schematically showing plasma CVD device used in embodiments of the present invention.

In FIG. 1, reference numeral 1 denotes a vacuum vessel; 2, a substrate holder; 3, an RF power source; 4, an exhauster; 5a, a monomethylsilane introducing system; 5b, a laughter gas introducing system; 5c, a gas-blending machine; 6, a substrate heater.

Applicant: Secretary of Agency of Industrial Science and Technology
Electrotechnical Laboratory

English Translation of JP 02-98932

Applicant: Taiyo Yuden Co., Ltd.

Applicant: Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

Continued from the front page

(72) Inventor: Hideyo IDA

c/o Taiyo Yuden Co., Ltd.

6-16-20 Ueno Taito-ku, Tokyo

(72) Inventor: Kiyohiro KONDO

c/o Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

2-6-1 Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Satoshi OKAZAKI

c/o Advanced Functional Materials Research Center

2-13-1 Isobe, Anaka-shi, Gunma

* * * COMMUNICATION RESULT REPORT (DEC. 16. 2003 10:08AM) * * *

TTI RIPLO 571-434-9499

TRANSMITTED/STORED DEC. 16. 2003 10:08AM
FILE MODE OPTION

ADDRESS

RESULT

PAGE

9775 MEMORY TX

G4 :SEL

OK

1/1

REASON FOR ERROR
E-1) HANG UP OR LINE FAIL
E-3) NO ANSWER

OM001-5714342916=RIPLO /081-462702408=

E-2) BUSY
E-4) NO FACSIMILE CONNECTION
/03-12-16-23:05/001-001**SEL**
SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORYSemiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.
398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken
243-0236 Japan
Telephone : 81-46-248-1131
Facsimile : 81-46-270-2408

December 16, 2003

Via Facsimile

(23 pages including this sheet)

RECEIPT ACKNOWLEDGED
WITH THANKSRobinson Intellectual Property Law Office
PMB 955, 21010 Southbank Street
Potomac Falls, Virginia 20165*23 pages read*
RECEIVED
DEC 16 2003

U. S. Patent Applications

Serial No.	Your Reference	Our Reference	Order No.	Status
09/466, 828	0756-2077	US2269D1C1D1D1	T0045771	after RCE
10/084, 935	0756-2447	US2269D1C1D1D1	T0045781	after Final

Dear Mr. Robinson:

Further to our letter of December 1, 2003, attached please find full English translations of the following references:

- (1) JP02-98932; and
- (2) JP04-110471

Please file the IDS to submit these references and the full English translations today with a certification.

Also, in addition to the above new references, the following references were relied upon by opponent in the subject opposition in order to invalidate claims of the Japanese patent:

- (a) JP3-36767 (previously cited with Full translation)
- (b) JP6-53503 (previously cited with AB)
- (c) JP3-19340 (previously cited with AB)
- (d) JP59-115564 (previously cited with AB)
- (e) JP05-074763 (previously cited with Full)

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rights reserved.

008271826 **Image available**

WPI Acc No: 1990-158827/199021

XRAM Acc No: C90-069086

XRFX Acc No: N90-123309

Silicon oxide film mfr. - by introducing organic silane and oxygen gas to glow discharge zone of vacuum vessel

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGENCY); SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHI); TAIYO YUDEN KK (TAIO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2098932	A	19900411	JP 88252551	A	19881005	199021 B
JP 2660297	B2	19971008	JP 88252551	A	19881005	199745

Priority Applications (No Type Date): JP 88252551 A 19881005

Patent Details:

Patent No	Kind	Lang	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2660297	B2		6	H01L-021/316	Previous Publ. patent JP 2098932

Abstract (Basic): JP 2098932 A

Si-oxide film is made by forming glow discharge zone in a vacuum vessel, introducing organic silane and O₂ gas or nonmetal oxide gas into the vessel. The component ratio of O atoms to Si atoms in the gas mixture of organic silane and O₂ gas or nonmetal oxide gas is at least 100.

USE/ADVANTAGE - For gate insulating film or passivation film of thin film transistors made by CVD, having high dielectric strength, low hysteresis characteristics of depolarisation, and less accumulation of charges. (6pp Dwg.No.3/3)

Title Terms: SILICON; OXIDE; FILM; MANUFACTURE; INTRODUCING; ORGANIC; SILANE; OXYGEN; GAS; GLOW; DISCHARGE; ZONE; VACUUM; VESSEL

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/316

International Patent Class (Additional): C23C-016/40; C23C-016/46;

H01L-021/31

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03123432 **Image available**

MANUFACTURE OF SILICON OXIDE FILM

PUB. NO.: 02-098932 [JP 2098932 A]

PUBLISHED: April 11, 1990 (19900411)

INVENTOR(s): HAYASHI YUTAKA
YAMANAKA MITSUYUKI
YOSHIMI TAKASHI
IIDA HIDEYO
KONDO KIYOHRO
OKAZAKI SATOSHI

APPLICANT(s): AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL [000114] (A Japanese Government or Municipal Agency), JP (Japan)
TAIYO YUDEN CO LTD [359306] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
SHIN ETSU CHEM CO LTD [000206] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 63-252551 [JP 88252551]

FILED: October 05, 1988 (19881005)

INTL CLASS: [5] H01L-021/316; C23C-016/40

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA)

JOURNAL: Section: E, Section No. 947, Vol. 14, No. 308, Pg. 60, July 03, 1990 (19900703)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a silicon oxide film whose dielectric strength is high, whose hysteresis characteristic such as a polarization or the like is small and whose storage of electric charge is small by a method wherein a component ratio of oxygen atoms to silicon atoms in a mixed gas of an organic silane introduced into a reduced-pressure container and oxygen gas or a nonmetal oxide gas is set at 100 or higher.

CONSTITUTION: A silicon substrate is fixed to a substrate holder 2. The substrate is heated by using a substrate heater 6. Then, laughing gas is supplied from a laughing-gas introduction system 5b and monomethyl silane is supplied from a monomethyl-silane gas introduction system 5a to a reduced-pressure container 1, respectively; after that, these gases are mixed in a gas mixer 5c; after that, the mixture is introduced into the reduced-pressure container 1. In this case, a component ratio of oxygen atoms/silicon atoms in a mixed gas inside the adjusted container 1 is set at 100 or higher. Thereby, a hydrocarbon group remaining in a silicon oxide film does not remain in the film; it is possible to obtain the film whose dielectric strength and hysteresis characteristic are excellent.

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平2-98932

⑬ Int.Cl.¹H 01 L 21/316
C 23 C 16/40

識別記号

X

庁内整理番号

6824-5F
8722-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)4月11日

審査請求 有 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 酸化シリコン膜の製造方法

⑯ 特 願 昭63-252551

⑰ 出 願 昭63(1988)10月5日

⑱ 発 明 者 林

豊

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

⑱ 発 明 者 山 中

光 之

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

⑱ 発 明 者 吉 見

尚

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑲ 出 願 人

工業技術院長

⑲ 復代理人

弁理士 北條 和由

⑲ 出 願 人

太陽誘電株式会社

⑲ 出 願 人

信越化学工業株式会社

⑲ 代 理 人

弁理士 北條 和由

東京都台東区上野6丁目16番20号

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

酸化シリコン膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 減圧容器中にグロー放電領域を形成し、同容器中に有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスを導入して基板上に酸化シリコン膜を形成する方法において、前記減圧容器に導入される有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスとの混合ガスの酸素原子に対する酸素原子の成分比を100以上とすることを特徴とする酸化シリコン膜の製造方法。

(2) 前記特許請求の範囲第1項において、基板の温度を330℃以上に加熱することを特徴とする酸化シリコン膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化シリコン膜の製造方法に関する。詳しくは、有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスとを用いたプラズマCVD法に

よる、酸化シリコン膜の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来における、薄膜トランジスタのゲート絶縁膜やパッシベーション膜などに用いられている酸化シリコン膜は、シラン系ガスと非金属酸化物ガスを用いて、いわゆるCVD法で形成する方法が実施されている。例えば、減圧容器中にグロー放電領域を形成し、同容器中にモノシランガスと酸素ガス（一酸化二酸素ガス）との混合ガスを導入し、基板上に酸化シリコン膜を成膜させる。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のような薄膜トランジスタのゲート絶縁膜やパッシベーション膜等に用いられるこの種の酸化シリコン膜に要求される特性は、①絶縁耐圧が高く、②分極等のヒステリシス特性が小さく、③電荷の蓄積が少ない、④屈折率が小さいこと等である。

しかしながら、有機シランと非金属酸化物ガ

特開平2-98932(2)

スを用いる従来のプラズマCVD法で成膜された酸化シリコン膜は、薄膜トランジスタのゲート絶縁膜等に用いるに必要な特性を満足することができなかった。これは、酸化シリコン膜の反応成長中に生成するヒドロカーボン基やヒドロキシル基が、同酸化シリコン膜中に残留することがその主な原因である。

すなわち、酸化シリコン膜中にヒドロカーボン基が残存すると、酸化シリコン膜の屈折率が高くなる。また、酸化シリコン膜にヒドロキシル基が残存すると、同酸化シリコン膜中の絶縁耐圧が低く、分極等のヒステリ特性が大きく、電荷の蓄積が大きくなる等の問題を生じる。

本発明の目的は、前記従来の問題点に鑑み、これを解決することができる酸化シリコン膜の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

すなわち、前記本発明の目的を達成するため採用された第一の手段の要旨は、減圧容器中にグロー放電領域を形成し、同容器中に有機シラ

リコン膜を形成する場合、上記混合ガスに含まれる珪素原子に対する酸素原子の成分比を変化させると、第1図に実験で示すように、成膜された酸化シリコン膜に残存するヒドロカーボン基とSi-O基との組成比が変化する。このグラフから明かな通り、上記混合ガスの珪素原子に対する酸素原子の成分比が、100に満たない場合、成膜された酸化シリコン膜中にヒドロカーボン基が残留し、そのSi-O基に対する比は、上記酸素原子の比が高くなるに従って急激に減少する。そして、上記組成比が100に達しそれ以上になると、酸化シリコン膜中に残存するヒドロカーボン基は膜中に残存しなくなる。

さらに、酸化シリコン膜中にヒドロカーボン基が残存する範囲、すなわち、上記混合ガスの珪素原子に対する酸素原子の成分比が100に満たない範囲において、成膜された酸化シリコン膜の屈折率は、第1図において点線で示すように、酸素/珪素の組成比が増大するに従っ

ンと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスを導入して基板上に酸化シリコン膜を形成する方法において、前記減圧容器に導入される有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスとの混合ガスの珪素原子に対する酸素原子の成分比を100以上とする酸化シリコン膜の製造方法である。

また、第二の手段の要旨は、前記酸化シリコン膜の製造方法において、基板の温度を330℃以上に加熱する方法である。

【作 用】

第1図は、減圧容器内に導入する混合ガスの酸素原子/珪素原子の組成比と、成膜された酸化シリコン膜に残存するヒドロカーボン基のSi-O基に対する比($\alpha_{Si-CH_3}/\alpha_{Si-O}$)との関係、及び同組成比と、成膜された酸化シリコン膜の屈折率の関係の一例を示すグラフである。本発明は、このグラフに示された事実を著目することにより、なされたものである。

すなわち、有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスを用いてCVD法によって酸化シ

て低減し、上記混合ガスの珪素原子に対する酸素原子の成分比が100に達すると、屈折率が約1.48となり、それ以上では同じ屈折率で一定に推移する。従って、本発明の第一の手段のように、上記混合ガスに含まれる珪素原子に対する酸素原子の成分比を100以上に保持することによって、成膜された酸化シリコン膜中のヒドロカーボン基を減少させ、その屈折率を最も低い値に維持できる。

次に、第2図は、有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスを用いてCVD法によって酸化シリコン膜を形成する場合に、基板温度と成膜された酸化シリコン膜中の酸化シリコン膜に残存するヒドロキシル基のSi-O基に対する比($\alpha_{Si-OH}/\alpha_{Si-O}$)との関係を実験で、基板温度と酸化シリコン膜の界面単位量(H_f)との関係を点線で、基板温度と酸化シリコン膜のヒステリシスとの関係を一点鎖線で、基板温度と酸化シリコン膜の耐圧との関係を二点鎖線で各々示してある。なお、基板温度は/Kの単位

特開平2-98932(3)

で示してある。

第2図に示すように該基板温度が330℃($1/T = 1.68 \times 10^{-3}$)に満たない範囲において、成膜された酸化シリコン膜中に残存するヒドロキシル基は、温度上昇に伴って漸次減少し、基板温度が330℃以上でヒドロキシル基が残存しなくなる。また、酸化シリコン膜の界面単位量(N₁)やヒステリシス量も、基板温度が330℃に満たない場合は、高い値から基板温度の上昇に伴って急激に低下し、基板温度が330℃以上では低い値が底値的に推移する。これと共に、酸化シリコン膜の耐圧性も、基板温度が330℃以下では、耐圧が急激に高くなり、基板温度330℃で耐圧が 3×10^6 V/cmに達し、飽和する。本発明はこの事実に着目し、酸化シリコン膜の成膜に際しての基板温度を330℃以上とすることを提案したものである。

【実施例】

次に、第3図を参照しながら、本発明の実

印加し、グロー放電を起こし、シリコン基板1の上にプラズマCVD法による酸化シリコン膜を形成した。そして、その酸化シリコン膜の膜厚が1000オングストロームになった時点で上記RF電源3からの電力の給電を停止し、減圧容器1を真空中に維持したまま、基板1の温度を室温まで冷却した後、同基板1を減圧容器1から取り出した。

こうして得られた酸化シリコン膜の赤外吸収を測定し、膜中に含まれるヒドロカーボン基の残存量を、Si-O基量との比として算出したところ0であった。また、エリブソ膜厚計により屈折率を測定したところ、1.48であった。

また比較のため、モノメチルシランガスの流量を1.5 sccmと一定に維持しながら、実気ガスの流量を0~800 sccmの間で変化させて、減圧容器1内の混合ガスの酸素原子/珪素原子の組成比を0~400の範囲で変化させ、同様の方法でシリコン基板1の上に各々酸

化シリコン膜を成膜した。こうして得られた酸化シリコン膜中に含まれるヒドロカーボン基の残存量と屈折率を求めた。

(実施例1)

シリコン基板1を有機洗浄し、1%弗化水素酸にて表面の酸化膜を除去し、純水で水洗した後、真空ブローにより水分を除き、第3図に示すプラズマCVD装置内の基板ホルダー2に固定した。排気装置4により、減圧容器1内を減圧すると共に、基板1を基板ヒーター6により温度350℃に加熱した。上記減圧容器1内に実気ガス導入系5bから450 sccmの流量で実気ガスを、モノメチルシランガス導入系5aから1.5 sccmの流量でモノメチルシランを各々供給し、これらをガス混合器5cにて混合した後、減圧容器1内に導入した。これにより調整された減圧容器1内の混合ガスの酸素原子/珪素原子の組成比は300である。なお、このとき同容器1内の圧力は1 Torrとした。

RF電源3により、200 mmφ、25 mm間隔の平行平板電極に13.56 MHzのRF電力を進行波と反射波の差が15 Wとなる様に

化シリコン膜を成膜した。こうして得られた酸化シリコン膜中に含まれるヒドロカーボン基の残存量と屈折率を求めた。

この結果を、上記混合ガスの酸素原子/珪素原子の組成比との関係で示したのが第1図である。すなわち第1図では、酸化シリコン膜中に含まれるヒドロカーボン基量とSi-O基量との比及び屈折率を縦軸にとり、モノメチルシランと実気ガスの混合ガスに含まれる珪素原子に対する酸素原子の組成比を横軸にとって示してある。既に述べた通り、上記混合ガスの珪素原子に対する酸素原子の成分比を100以上とすることにより、酸化シリコン膜に残存するヒドロカーボン基をほぼ0とすることができ、同膜の屈折率を約1.48の最も低い値に維持できる。

(実施例2)

上記実施例1と同様にして得られた酸化シリコン膜の赤外吸収を測定して、膜中に含まれるヒドロキシル基量を、Si-O基量との比とし

(4)

特開平2-98932(4)

て算出した。また、真空蒸着法により、膜厚500オングストロームのNi膜からなるドット電極を形成して、MOS構造を構成し、基板と該ドット電極間の耐圧を測定した。更に、このMOS構造を用いて、界面単位量とCV特性のヒステリシスの大きさを測定したところ、耐圧は $1.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 、界面単位量(N_{it})は 3.5×10^{11} 、ヒステリシス量は0であった。

また比較のため、基板温度を200℃〜400℃に変化させて、同様の方法でシリコン基板1の上に各々酸化シリコン膜を成膜した。そして、上記と同様の方法で、膜中に含まれるヒドロキシル基量とSi-O基量との比、同膜の耐圧、界面単位量及びCV特性のヒステリシスを各々測定した。

この結果を第2図に示す。同図は耐圧、界面単位量、CV特性のヒステリシスを縦軸にとり、基板温度を $1/T$ ($1/K$)により横軸にとって示してある。既に述べた通り、基板温度を330℃以上($1/T=1.86 \times 10^{-3}$)とする

炭素などのCO₂ガス等を用いても同等の結果が得られる。

- (c) 上記実施例では、平行平板型プラズマCVD装置により実施されているが、これに代えて、グロー放電により非金属酸化物ガスと有機シランを分解することの出来る他の形式のCVD装置を用いても同等の結果が得られる。
- (d) 成膜圧力、RF電力量、RF周波数、非金属酸化物ガスと有機シランの全流量、電極面積及び電極間隔などの成膜条件も、グロー放電により非金属酸化物ガスと有機シランを分解することの出来る条件であれば、それを適宜変えることは、本発明の作用、効果を失うものではない。

[発明の効果]

以上説明した通り、本発明によれば、絶縁耐圧が高く、分極等のヒステリシス特性が小さく、電荷の蓄積が小さい酸化シリコン膜が得られる。従って、薄膜トランジスタのゲート絶縁膜やパッシベーション膜などに用いるのに必要な諸特

ことにより、酸化シリコン膜に残存するヒドロキシル基量をほぼ0とすることができ、同膜の耐圧を高く、界面単位量とCV特性を小さくすることができる。

なお、上記各実施例に示された原料、条件等は一例であって、これらを種々に変えて実施することも可能である。その主なものを以下に挙げる。

- (a) 上記実施例では、有機シランとしてモノメチルシランを用いているが、これに代えてジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、及び前記の有機シランのメチル基が他のアルキル基である有機シランを用いても同等の結果が得られる。但し、有機シランが気体でない場合は、該有機シランを気体にする方法、もしくは溶状にして非金属酸化物ガスと混合する必要がある。
- (b) 上記実施例では、非金属酸化物ガスとして笑気ガスを用いているが、これに代えて酸素等のO₂ガス、水蒸気等のH₂Oガス、二酸化

性を備えた酸化シリコン膜が、有機シランと酸素ガスまたは非金属酸化物ガスとを用いたプラズマCVD法により製造が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、膜中に含まれるハイドロカーボン基量と屈折率の有機シランと非金属酸化物ガスの混合ガスに含まれる珪素原子に対する酸素原子の組成比に対するグラフである。

第2図は、耐圧、界面単位量、CV特性のヒステリシスの大きさの基板温度に対するグラフである。

第3図は、本発明の実施例に用いたプラズマCVD装置を示す概略図である。

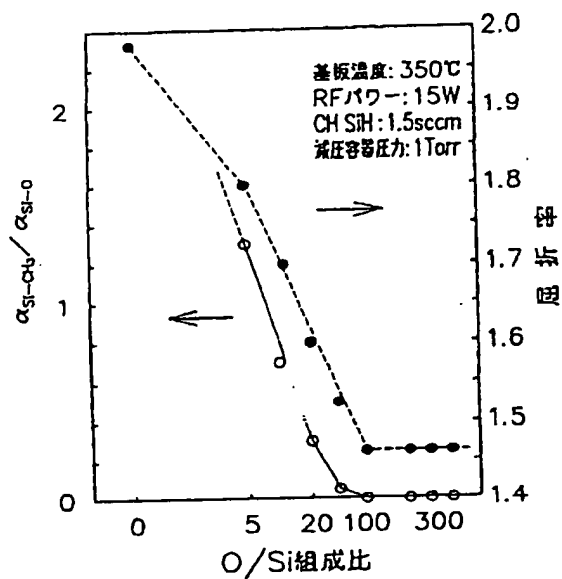
図中で1は減圧容器、2は基板ホルダー、3はRF電源、4は排気装置、5aはモノメチルシランガス導入系、5bは笑気ガス導入系、5cはガス混合器、8は基板ヒーターを示す。

特許出願人 工業技術院長
同 上 太陽誘電株式会社
同 上 信越化学工業株式会社

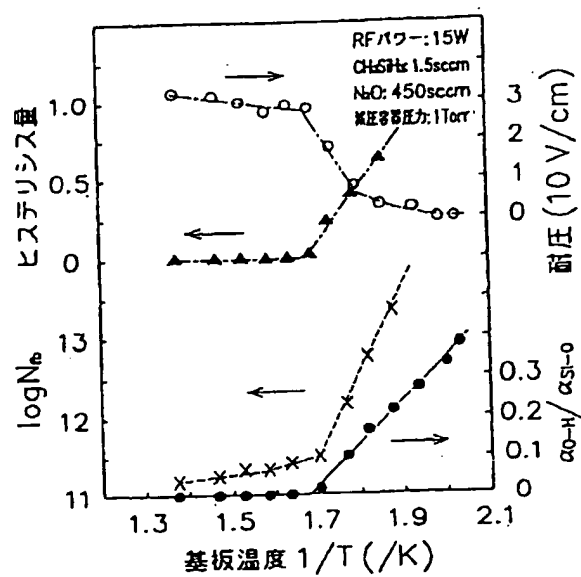
(5)

特開平2-98932(5)

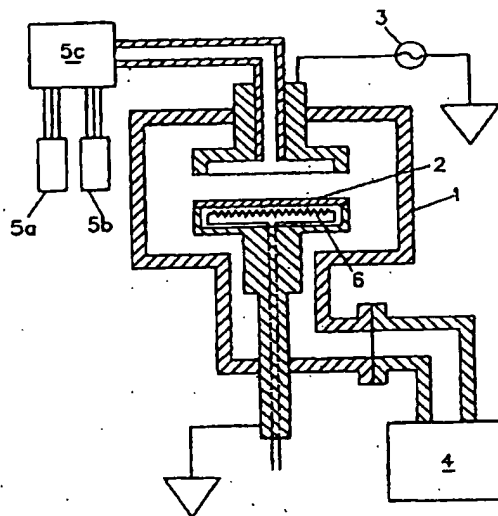
第1図



第2図



第3図



(6)

特開平2-98932(6)

第1頁の続き

⑫発明者 飯田 英世

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

⑫発明者 近藤 清宏

東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

⑫発明者 岡崎 智

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
精密機能材料研究所内